



52

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2048 937

Aktenzeichen: P 20 48 937.6

Anmeldetag: 6. Oktober 1970

Offenlegungstag: 13. April 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Polymerisationsverfahren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt Schulz, Rolf C., Prof. Dr., 6500 Mainz; Strobel, Wolfgang, Dr.;
Turcsani, Bela, Dr.; 6100 Darmstadt

DT 2048937

Unser Zeichen: O.Z. 27 061 Mu/Ot

6700 Ludwigshafen, den 5.10.1970

Polymerisationsverfahren

Die Erfindung betrifft ein neues Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Oxymethylenpolymeren.

Es ist bekannt, Oxymethylengruppen enthaltende Polymere, auch als Formaldehydpolymere oder Polyoxymethylene bezeichnet, durch Polymerisation z. B. von Trioxan oder Formaldehyd herzustellen. Besonders große technische Bedeutung besitzen Copolymerisate aus z.B. Trioxan und z.B. cyclischen Acetalen, mit deren Hilfe man in die wachsende Polyoxymethylenkette Bauelemente mit aufeinanderfolgenden Kohlenstoffatomen einbaut. -

Als Katalysatoren für die Auslösung derartiger Polymerisationen dienen insbesondere die große Klasse der Lewis-Säuren, z.B. Borfluorid und dessen Komplexverbindungen, starke Sauerstoffsäuren, wie etwa Perchlorsäure oder Schwefelsäure; man hat auch schon vorgeschlagen, die Polymerisation mittels energiereicher Strahlung auszulösen oder bestimmte instabile Verbindungen der Fluoroborsäure, die im Licht zersetzt werden, wie z.B. Diazoniumfluorborate, als Initiatoren für die Polymerisation zu verwenden.

In der Regel werden nach dem Stande der Technik Polymerisationen der in Rede stehenden Art in flüssiger oder in gelöster Phase durchgeführt. Sofern die Polymerisation durch energiereiche Strahlung ausgelöst wird, ist es auch möglich, in fester Phase zu polymerisieren.

In der deutschen Auslegeschrift 1 132 723 ist vorgeschlagen worden, als Katalysatoren Alkalisalze oder andere Salze der Perchlorsäure oder der Perjodsäure zu verwenden. Diese Stoffe sind jedoch, wie man leicht zeigen kann, nicht als Katalysatoren für die Polymerisation von Trioxan geeignet; lediglich monomerer

Formaldehyd ist mit diesen Salzen schon polymerisiert worden.

Polyoxymethylene sind z.B. wertvolle, mechanisch äußerst widerstandsfähige Kunststoffe. Mäßig hochmolekulare Polyoxymethylene, die gleichzeitig einen höheren Anteil an acetalischen Bindungen enthalten, sind als Schmiermittel, als Weichmacher und für ähnliche Zwecke vorgeschlagen worden. Besonderes Interesse besitzen die Copolymerisate von Trioxan mit gewissen cyclischen Verbindungen, die benachbarte Kohlenstoffatome in die ansonsten aus abwechselnden Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen bestehende Oxymethylenpolymerenkette einbringen können.

Sowohl die Patentliteratur als auch die wissenschaftliche Literatur hat sich eingehend mit der Wirkungsweise und den Vor- und Nachteilen der verschiedenen Katalysatorsysteme für die Herstellung z.B. von Trioxanpolymerisaten beschäftigt.

Als wesentlicher Nachteil der meisten Katalysatoren gilt die Tatsache, daß diese nicht nur die Polymerisation von etwa Trioxan zu hochpolymeren Polyoxymethylenen auslösen, sondern auch bereits gebildete Polyoxymethylenketten wieder aufzuspalten vermögen. Die entstehenden Kettenenden sind, wie dem Fachmann allgemein bekannt ist, bei höherer Temperatur nicht stabil und bedingen einen leichten Zerfall der ansonsten technisch sehr wertvollen Polymeren. Außerdem ist es ein Nachteil vieler kationischer Katalysatoren, die sehr stark sauer sind, daß sie das Molekulargewicht der bereits gebildeten Polymeren in unerwünschter und oft unkontrollierbarer Weise herabsetzen. Außerdem sind katalysatorhaltige Polymerisate deshalb nicht lagerstabil.

Ein weiteres, häufig behandeltes Problem betrifft die sogenannte Induktionsperiode, die auf dem Ablauf gewisser Elementarvorgänge vor dem Einsetzen der eigentlichen Polymerisationsreaktion beruht und die erfahrungsgemäß sehr schlecht kontrollierbar ist. Da die Wirkungsweise von kationischen Katalysatoren sich im allgemeinen durch außerordentlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnet, stellt das schlecht kontrollierbare Einsetzen der Polymerisationsreaktion, insbe-

sondere nach dem Zudosieren der Katalysatoren, ein immer noch bestehendes technisches Problem dar.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Polymerisationsverfahrens für die genannten cyclischen Verbindungen, das die Vorteile der bekannten Verfahrensweisen mit einer verbesserten Beherrschung des Polymerisationsbeginns und mit einer verbesserten Anfangsstabilität der Polymeren verbindet.

Es wurde nun gefunden, daß man Oxymethylenpolymere durch Polymerisation cyclischer Monomere, die die Oxymethylengruppe vorgebildet im Ring enthalten, vorteilhaft dadurch erhalten kann, daß man die cyclischen Monomere oder deren Mischungen in flüssiger oder gelöster Form in Gegenwart eines Leitsalzes einer Elektrolyse in einem durch ein Diaphragma unterteilten Elektrolyseraum unterwirft.

Aus der Zeitschrift Polymer Letters 7, 625 (1969) ist es bereits bekannt, Tetrahydrofuran mittels elektrochemischer Initiierung unter Ringöffnung zu polymerisieren. Jedoch nimmt Tetrahydrofuran in der Reihe cyclischer Verbindungen, vor allem im Vergleich mit cyclischen Formalen, die die Oxymethylengruppe vorgebildet im Ring enthalten, eine gewisse Sonderstellung ein, was die kationische Polymerisierbarkeit angeht. So ist es durch viele der üblichen kationischen Katalysatoren nicht zu polymerisieren. Eine Übertragbarkeit der vom Tetrahydrofuran her bekannten Reaktion auf die Polymerisation von solchen cyclischen Verbindungen, wie sie die vorliegende Erfindung benutzt, war daher nicht ohne weiteres zu erwarten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann, wie erwähnt, in einer Lösung oder in einer Schmelze der Monomere durchgeführt werden. Die Durchführung in der Schmelze, d.h. in Abwesenheit größerer Mengen von nicht an der Reaktion beteiligten Stoffen, ist im allgemeinen zu bevorzugen. Geeignete Temperaturen für die Durchführung liegen demnach im Bereich zwischen 0 und 150, insbesondere 60 bis 120°C.

Unter der Bezeichnung "cyclische Monomere, die die Oxymethylengruppe im Ring vorgebildet enthalten", ist vor allem Trioxan,

des weiteren cyclische Acetale, wie 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxacycloheptan, Diglykolformal und ähnliche Verbindungen zu verstehen.

Die genannten Monomeren können für sich, in beliebiger Mischung oder in Mischung mit anderen, copolymerisierbaren Monomeren der Polymerisation unterworfen werden.

Als andere Monomere kommen z.B. Lactone, wie etwa β -Propiolacton und dessen Homologe, cyclische Äther, wie Äthylenoxid und dessen Substitutionsprodukte, Vinylgruppen enthaltende Verbindungen, wie Styrol, Vinyläther und deren Homologe und Substitutionsprodukte, ferner lineare, zur Molekulargewichtsregelung geeignete Acetale, Äther oder Ätheracetale, Ester, Anhydride usw. in Betracht. Derartige Verbindungen sind beispielsweise der französischen Patentschrift 1 271 297 zu entnehmen - ebenso wie z.B. oligomere oder polymere Verbindungen mit Äther-, Ester- oder Acetalgruppierungen in der Kette, die sich an der Copolymerisation beteiligen können.

So eignen sich z.B. als "Comonomere" solche Polymerisate, die bereits ihrerseits durch Polymerisation von cyclischen Formalen zweiwertiger Alkohole, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten linearen Acetalen bzw. Formalen der obengenannten Art erhalten worden sind, wie z.B. Polydioxolan.

An sich ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Polymerisation und Copolymerisation der genannten Verbindungen in beliebigen Mengenverhältnissen geeignet. Jedoch besitzen diejenigen Polymeren, die aus 90 bis 99,9 Gew.% Trioxan und 0,1 bis 10 Gew.% Dioxolan, Butandiolformal, 1,3-Dioxan oder deren Polymeren erhalten werden können, besondere praktische Bedeutung.

Das für das erfindungsgemäße Verfahren erforderliche Leitsalz ist ein in dem Monomerengemisch mehr oder minder gut lösliches Salz; geeignete Salze sind z.B. Alkali- oder Erdalkalisalze mit solchen Säureanionen, die starke Sauerstoff- oder Fluorokomplexe darstellen, wie z.B. Salze der Perchlorsäure, der Perjodsäure, der Perfluoroborsäure, der Hexafluoroantimonsäure

oder der Hexafluoroplatinsäure. Besondere Bedeutung besitzen in diesem Zusammenhang etwa die Lithiumsalze dieser Säuren, wie besonders das Lithiumperchlorat.

Zur Erzielung einer ausreichenden Leitfähigkeit sind vielfach schon sehr geringe Konzentrationen des Salzes ausreichend, etwa schon 0,1 ppm, d.h. 10^{-5} Gew.%. Andererseits sind jedenfalls für das Polymerisationsverfahren einerseits und die technischen Eigenschaften der erhaltenen Polymeren andererseits auch Mengen von 1 Gew.% und darüber brauchbar. In manchen Fällen kann die natürliche Löslichkeitsgrenze die Obergrenze der Einmischbarkeit bilden.

Die zu polymerisierende Mischung einschließlich des Leitsalzes wird in einem als Elektrolyseraum ausgebildeten Gefäß polymerisiert, das mit zwei Elektroden zur Stromzufuhr ausgerüstet ist und bei dem in der Regel die Kathode vom übrigen Raum durch ein Diaphragma getrennt ist. Als Diaphragma dient in der Regel eine poröse Schicht aus gesintertem Glas, Sinterkeramik oder ähnlichem, nicht leitendem Material. Das Diaphragma kann der Kathode unmittelbar aufliegen oder im Abstand von der Kathode angebracht sein. Der übrige - anodenseitige - Reaktionsraum wird zweckmäßig in üblicher Weise bewegt, d.h. z.B. gerührt, schon um örtliche Veränderungen der Zusammensetzung oder Temperatur auszugleichen.

Als Elektrodenmaterial eignet sich z.B. Kupfer, Kohlenstoff, Platin, Quecksilber oder ein sonstiger metallisch leitender Körper für die Kathode; insbesondere Platin, Kohlenstoff bzw. Graphit oder ein ähnlicher, metallisch leitender chemisch möglichst indifferenten Körper für die Anode.

Die anzulegende Spannung richtet sich nach der spezifischen Leitfähigkeit der Mischung, die z.B. 10^{-10} bis 10^{-4} reziproke Ohm pro cm betragen kann und den - im Grunde beliebigen - Abmessungen des Elektrodenraums; ferner richtet sie sich z.B. nach der Temperatur und der gewünschten Polymerisationsgeschwindigkeit. In der Regel sind Spannungen von z.B. 10 bis 1000 V erforderlich, um bei Stromdichten von 10^{-3} bis 10^2 mA/cm²

Elektrodenfläche in einem Zeitraum von 1 Minute bis zu 1 Stunde eine hinreichende Strommenge fließen zu lassen.

Es hat sich gezeigt, daß die Ausbeute an wachsenden Ketten in der Regel größer ist als die Zahl der aus der auslösenden Strommenge zu berechnenden Elektronen. Zum Beispiel werden erfahrungsgemäß etwa 10 bis 500 Mol Polymerketten je Faraday (96 500 Ampsec.) erzeugt.

Eine besonders interessante Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die Polymerisation zunächst in der erfindungsgemäßen Weise elektrochemisch auszulösen und das polymerisierende Gemisch dem Elektrolyseraum zu entnehmen und außerhalb dieses Raumes zu Ende zu polymerisieren. Dieses Verfahren kann besonders vorteilhaft kontinuierlich durchgeführt werden und auch z.B. in der Weise, daß die polymerisierende Mischung außerhalb des Spannungsfeldes mit weiterem Monomeren versetzt wird. Man geht etwa so vor, daß im Elektrolyseraum Dioxolan bis zum Einsetzen der Polymerisation mit der Gleichspannung beaufschlagt wird und alsdann unter möglichster Vermeidung des Zutritts von Luft, Wasser und dergleichen zu einer größeren Menge Trioxan zugesetzt wird, die alsbald mit vorgebildetem Polydioxolan unter Bildung eines Trioxan-Dioxolan-Copolymerisats reagiert.

Beispiel 1

Als Elektrolysegefäß für die Durchführung von Laborversuchen diente eine Anordnung, wie sie in den Monatsheften für Chemie 99, 1742 - 1751 (1968) beschrieben ist. Dieses Elektrolysegefäß besteht aus je einem Anoden- und Kathodenraum aus einem beiderseits offenen, dickwandigen Glaszylinder von 3,3 cm Innendurchmesser mit aufgesetztem Normalschliff und seitlichem Hahn. Zusammen mit einer als Diaphragma dienenden Glasfritte G 4 werden die beiden Glaszylinder zwischen zwei hartverchromte, gegeneinander isolierte Messingplatten gepreßt, die von einer Thermostatenflüssigkeit durchströmt werden und an eine Stromquelle angeschlossen sind. Die als Anode geschaltete Platte trägt dabei

ein Platinblech, die als Kathode dienende Platte ein Kupferblech. Magnetprüher in beiden Elektrolysekammern sorgen für eine gute Durchmischung und Reinigung der Oberflächen. Die Volumina des Anoden- und Kathodenraums betragen je 25 ml; die Elektrodenfläche beträgt jeweils $8,5 \text{ cm}^2$ bei einem Elektrodenabstand von 5,6 cm. Als Stromquelle dient ein Galvanostat, der in der Lage ist, eine konstante Stromstärke auch bei Widerstandsänderungen einzuhalten.

50 ml gereinigtes Trioxan wurden aufgeschmolzen und unter Zusatz von 10 mg Lithiumperchlorat in die Zelle eingefüllt.

Der Zelleninhalt blieb oberhalb von 60°C ohne Anlegen einer Spannung auch über mehrere Stunden hinweg vollkommen klar durchsichtig. Es wurde nun bei einer Temperatur von 70°C während 45 Minuten mit einer Stromstärke von 6 mA beaufschlagt. Das dem Anodenraum entnommene, aus restlichem Monomerem und entstandenem Polymeren bestehende Gemisch enthielt 19,6 g, entsprechend einem Umsatz von 67 % des im Anodenraum vorhandenen Trioxans, eines hochmolekularen Polyoxymethylens. Das Polyoxymethylen besaß ein Molekulargewicht von etwa 17 500 gemessen in Butyrolacton und besaß einen Erweichungspunkt von 135°C .

Beispiel 2

In einer 50%igen Lösung von 1,3-Dioxolan in 1,4-Dioxan wurden bei Zimmertemperatur 4 g Lithiumperchlorat je Liter gelöst und 50 ml dieser Lösung in die in Beispiel 1 beschriebene Zelle gefüllt. Bei einer konstanten Spannung von 510 V und einer Temperatur von 25°C floß zu Versuchsbeginn ein Strom von 49 μA . Im Verlaufe der Elektrolyse sank der Strom langsam ab und erreichte nach 127 Minuten 12 μA . Danach wurde der Versuch abgebrochen. Die Gesamtstrommenge betrug 0,37 Ampsec.. Die Ausbeute an Polymerisat im Anodenraum betrug 50 % und erwies sich nach der Analyse als reines Polydioxolan. Das Polymere war in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser löslich und besaß einen Kristallitschmelzpunkt von 54°C . Wie man aus den mitgeteilten Daten ohne weiteres be-

rechnet, beträgt die Gesamtstromausbeute $1,8 \cdot 10^4$ Grundmol je Faraday.

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wird bei 35°C und bei einer Leitsalzkonzentration von 5 g/l reines Dioxolan polymerisiert. Die Stromstärke wird dabei auf 50 μA konstant gehalten und die Änderung der Zellenspannung mit der Zeit registriert. Während etwa 1 Stunde ändert sich die angelegte Spannung nur unwesentlich. Auch wird während dieser Zeit praktisch kein Polymerisat gebildet. Darauf sinkt im Verlaufe von 10 bis 15 Minuten die Spannung etwa um 10 % und steigt dann steil an; gleichzeitig nimmt die Viskosität im Anodenraum stark zu, bis zum Versagen der Rührung. Der Versuch wird nach 15 Minuten abgebrochen. Nach der Ausfällung des Polymeren mit Methanol und Gefriertrocknung wird ein Umsatz von 80 % bestimmt.

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 3 beschrieben, unterbricht jedoch die Stromzufuhr 5 Minuten, nachdem die Spannung begann steil anzusteigen. Entnimmt man nun dem Anodenraum des Elektrolysegefäßes eine Probe des bereits mäßig viskosen Gefäßinhalts, mischt diese Probe außerhalb des Elektrolysegefäßes mit einer gleichen Menge unveränderten monomeren Dioxolans, so erhält man nach dem Stehenlassen während einer weiteren Stunde eine Gesamtausbeute von 65 % Polymerisat. Offensichtlich ist also auch von dem nachträglich zugesetzten Dioxolan, das ursprünglich nicht in der Elektrolysezelle enthalten gewesen war, ein beträchtlicher Teil polymerisiert worden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oxymethylenpolymeren durch Polymerisation von cyclischen Monomeren, die die Oxymethylen-
gruppe vorgebildet im Ring enthalten, dadurch gekennzeichnet,
daß man die cyclischen Monomeren oder deren Mischungen in
flüssiger oder gelöster Form in Gegenwart eines Leitsalzes
einer Elektrolyse in einem durch ein Diaphragma unterteilten
Elektrolyseraum unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man nach dem Beginn der Polymerisation das polymerisierende
Reaktionsgemisch dem Elektrolyseraum entnimmt und außerhalb
des Elektrolyseraumes - gegebenenfalls in Gegenwart einer
neu zugesetzten Monomermenge - zu Ende polymerisiert.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

